

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-289679

(43)Date of publication of application : 29.11.1990

(51)Int.Cl.

C09K 11/80

H01J 29/20

(21)Application number : 01-310676

(71)Applicant : HITACHI LTD
KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1989

(72)Inventor : YAMADA TAKAMICHI
SUZUKI TERUKI
YAMAMOTO AKIRA
MATSUKIYO HIDEJI
MORITA YASUKAZU
UEHARA YASUHIKO
KOSEKI NOBUHIRO
YAMADA TSUTOMU
OMATOI SUSUMU
FUJINO SHIGEO
HASE TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 63305931 Priority date : 05.12.1988 Priority country : JP

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND CATHODE RAY TUBE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorescent substance, emitting green light with a color tone within a specific range, reducing deterioration in brightness in irradiation with high-density electron rays and capable of providing a cathode ray tube with performance of a large screen, high preciseness and brightness by adding ytterbium, etc., to a site for holding terbium in a specific proportion.

CONSTITUTION: The objective fluorescent substance, emitting green light obtained by adding (B) at least one of the group consisting of ytterbium, thulium, samarium and europium in an amount of 1 to 2×10^4 ppm (mol fraction) to a site for holding terbium in (A) an oxide

fluorescent substance [e.g. a fluorescent substance, activated with terbium and expressed by the formula $(Y_{1-x}Tb_x)_3(Al_{1-z}Ga_z)O_{12}$ (x and z are $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$; $0 \leq z \leq 1$)] and capable of emitting light with a color tone of $0.325 \leq X \leq 0.36$ and $0.54 \leq Y \leq 0.625$ in the chromaticity coordinates. A film of the above-mentioned fluorescent substance emitting the green light is irradiated with electron ray using an electron gun to emit light and afford a cathode ray tube.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2854635号

(45)発行日 平成11年(1999) 2 月 3 日

(24)登録日 平成10年(1998)11月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 11/80
11/78
11/79
H 0 1 J 29/20

C P P
C P K
C P R

C 0 9 K 11/80
11/78
11/79
H 0 1 J 29/20

C P P
C P K
C P R

請求項の数12(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平1-310676

(22)出願日 平成1年(1989)12月1日

(65)公開番号 特開平2-289679

(43)公開日 平成2年(1990)11月29日

審査請求日 平成8年(1996)11月28日

(31)優先権主張番号 特願昭63-305931

(32)優先日 昭63(1988)12月5日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 999999999

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

(73)特許権者 999999999

化成オプトニクス株式会社

東京都港区芝公園1丁目8番12号

(72)発明者 山田 敏雄

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 鈴木 輝喜

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

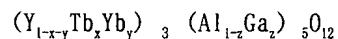
審査官 柳 和子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蛍光体及びそれを用いた陰極線管

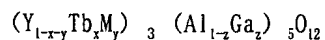
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式



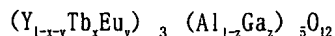
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、
 $1 \times 10^{-5} \leq y \leq 2 \times 10^{-2}$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲の値であ
る)で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

【請求項2】一般式



(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、
 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲の値であ
り、 M はTm及びSmの中の少なくとも一種の元素である)
で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

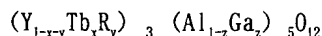
【請求項3】一般式



(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、

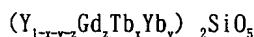
$1 \times 10^{-6} \leq y \leq 3 \times 10^{-4}$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲の値であ
る)で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

【請求項4】一般式



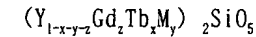
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、
 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 3 \times 10^{-4}$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲の値であ
り、 R はYb、Tm、Sm及びEuからなる群から選ばれた少な
くとも一種の元素である)で表わされることを特徴とす
る緑色発光蛍光体。

【請求項5】一般式



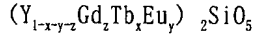
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 $1 \times$
 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-2}$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲の値である)
で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

【請求項6】一般式



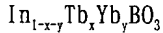
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲の値であり、 M はTm及びSmの中の少なくとも一種の元素である)で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

【請求項 7】一般式



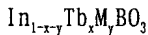
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 3 \times 10^{-4}$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲の値である)で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

【請求項 8】一般式



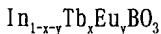
(ただし、 x 、 y はそれぞれ $1 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.04$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-2}$ の範囲の値である)で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

【請求項 9】一般式



(ただし、 x 、 y はそれぞれ $1 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.04$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-3}$ の範囲の値であり、 M はTm及びSmの中の少なくとも一種の元素である)で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

【請求項 10】一般式



(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.04$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 3 \times 10^{-5}$ の範囲の値である)で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

【請求項 11】フェースプレートと、該フェースプレート内側の面に形成された請求項 1 から 10 までのいずれか一に記載の緑色発光蛍光体の膜と、該膜に電子線を照射し、該緑色発光蛍光体を発光させるための電子銃と、該電子銃から照射される電子線を走査するための制御手段とを含むことを特徴とする陰極線管。

【請求項 12】上記電子銃は、上記膜上において電流を電子線走査面積で除した値が $10 \mu A/cm^2$ 以上となる電子線を照射するための電子銃である請求項 11 記載の陰極線管。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高密度電子線照射に好適な緑色発光蛍光体とこの蛍光体を用いた陰極線管に関する。

〔従来の技術〕

投射型ブラウン管においては直視管に比べ約 100 倍以上の密度の電流が使用される。このため投射管に用いられる蛍光体には、発光効率が低いこと以外に、輝度の電流特性や温度特性が優れ、かつ高密度の電子線を照射しても蛍光体の輝度が照射時間とともに変化し難いことが要求される。

特に、画面の白色輝度に最も寄与している緑色蛍光体には優れた発光特性が望まれる。このような状況のもとで、「第 217 回蛍光体同学会講演予稿、P19~26 (198

7) ; 投写管用蛍光体」に見られるように、種々の蛍光体の改良が行われており、特に緑色に関しては色々な材料が検討されている。

例えば $Y_2SiO_5:Tb$ の組成を有する蛍光体が特開昭 48-37670、米国特許 3,758,413 等に開示されており、Eu と Tb を共付活した $InBO_3$ の組成を有する蛍光体が特開昭 59-105075、米国特許 3,394,084 に開示されている。

また、 $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Tb$ (ここでは x は $0 \leq x \leq 1$ の範囲の値である)の組成を有する蛍光体が特開昭 60-101175 に開示されている。この蛍光体は、低電流密度 ($10 \mu A/cm^2$ 以下) では電流密度にほぼ比例して輝度が増加するという優れた輝度の電流特性や蛍光体の温度変化に対して輝度の変化が少ないという優れた温度特性を有し、発光効率が低い蛍光体である。なお、ここで言う電流密度とは電子線の電流値を走査面積が除した値である。

さらにまた、一般式 $M_{1-x-y}OX:Tb_xYb_y$ (ここに M はLa と Gb から成る群から選ばれた元素、 X はCl と Br とから成る群から選ばれた元素である)で表わされた蛍光体が米国特許 3,666,676 に開示されている。この例ではX線励起後に観測される秒の桁の残光がYbの添加により減少することが示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来の $Y_2SiO_5:Tb$ 蛍光体や、Eu と Tb で共付活した $InBO_3$ 蛍光体は、いずれも高密度の電子線を照射されると着色し、照射時間と共に発光効率が低下し、輝度が下がるという、いわゆる焼けと呼ばれる問題があった。

また、上記従来の $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Tb$ 蛍光体は、光電流密度 ($10 \mu A/cm^2$ 以上) で輝度は電流密度に比例しては上らず、飽和に近い傾向を示すという問題があった。

さらにまた、上記従来の一般式 $M_{1-x-y}OX:Tb_xYb_y$ 蛍光体は電子線を照射されたときの輝度劣化が著しことが明らかになった。本発明者の実験によれば、輝度維持率 (電子線照射後の輝度の初輝度に対する比) は、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ が 0.95 のとき、 $LaOCl:Tb$ 、 Yb は 0.5~0.6 にすぎない。

本発明の第 1 の目的は、高電流密度下においても輝度飽和が防止され、輝度維持率を向上させた $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Tb$ 系蛍光体を提供することにある。

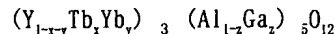
本発明の第 2 の目的は、輝度維持率を向上させた $Y_2SiO_5:Tb$ 系蛍光体を提供することにある。

本発明の第 3 の目的は、輝度維持率を向上させた $InBO_3:Tb$ 系蛍光体を提供することにある。

本発明の第 4 の目的は、高密度電子線照射に好適な緑色発光蛍光体を用いた陰極線管を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

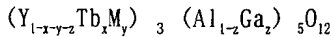
上記第 1 の目的は、一般式



(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、

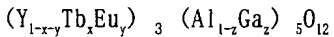
$1 \times 10^{-5} \leq y \leq 2 \times 10^{-2}$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲の値である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 1 の目的は、一般式



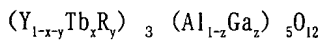
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲の値であり、 M は Tm 及び Sm 中の少なくとも一種の元素である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 1 の目的は、一般式



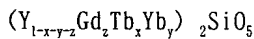
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 3 \times 10^{-4}$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲の値である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 1 の目的は、一般式



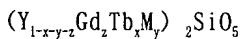
(ただし、 x 、 y はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 3 \times 10^{-4}$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲の値であり、 R は Yb、Tm、Sm 及び Eu からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 2 の目的は、一般式



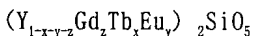
(ただし、 x 、 y はそれぞれ $0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-2}$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲の値である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 2 の目的は、一般式



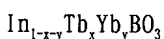
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲の値であり、 M は Tm 及び Sm 中の少なくとも一種の元素である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 2 の目的は、一般式



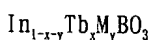
(ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 3 \times 10^{-4}$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲の値である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 3 の目的は、一般式



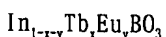
(ただし、 x 、 y はそれぞれ $1 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.04$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-2}$ の範囲の値である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 3 の目的は、一般式



(ただし、 x 、 y はそれぞれ $1 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.04$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-3}$ の範囲の値であり、 M は Tm 及び Sm 中の少なくとも一種の元素である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

また、上記第 3 の目的は、一般式



(ただし、 x 、 y はそれぞれ $1 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.04$ 、 $1 \times$

$10^{-6} \leq y \leq 3 \times 10^{-3}$ の範囲の値である) で表わされる緑色発光蛍光体により達成される。

上記の緑色発光蛍光体のいずれも発光の色調は、色度座標で、 $0.235 \leq X \leq 0.36$ 、 $0.54 \leq Y \leq 0.625$ の範囲にある。

また、上記第 4 の目的は、フェースプレートと、フェースプレート内側の面に形成された上記のいずれか一に記載の緑色発光蛍光体の膜と、この膜に電子線を照射し、緑色発光蛍光体を発光させるための電子銃と、該電子銃から照射される電子線を走査するための制御手段とを含む陰極線管によって達成される。

この電子銃は、上記の膜上において電流を電子線走査面積で除した値が $10 \mu A/cm^2$ 以上となる電子線を照射することが好ましい。

〔作用〕

酸化物を母体とする Tb 付活緑色蛍光体の輝度劣化防止のために、3 価元素の微量添加効果を検討した。その結果、Sm、Eu、Tm 及び Yb の添加が輝度劣化防止に効果的であることが判明した。また、この元素添加により、蛍光体の効率が数%から数十%向上し、さらに発光効率の電流依存性も改善されることが判った。

これらの添加元素の効果はいかなる Tb 付活蛍光体についても現れるわけではなく、例えば $Y_2O_3: Tb$ などの酸硫化物では認められない。蛍光体としては、特に、Tb の付活の $(Y_{1-x}Tb_x)_3(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}$ ($1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 1$)、 $(Y_{1-x-z}Gd_xTb_z)_2SiO_5$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$)、 $In_{1-x}Tb_xBO_3$ ($1 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.04$) 等の酸化物を母体とする材料が好適である。特に、 $(Y_{1-x}Tb_x)_3(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}$ 、($0.04 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.6$) では効果が顕著である。

添加元素の効果はテルビウムが入るサイトに対してモル分率で (以下、単にモル分率という) 1ppm 程度の低濃度で既に認められ、濃度が高くなるにつれ添加元素と Tb との相互作用による発光効率の低下と添加元素自身の発光による色調の悪化が生ずる。従って添加濃度には特に好ましい領域が存在する。高濃度側の限界は蛍光体の種類と添加元素の種類によって異なる。添加元素のうち Yb³⁺ の発光は近赤外部にあるため Tb³⁺ の発光色を損なうことは無く、この点でモル分率で 2×10^4 ppm 程度の高濃度まで添加が可能である。これに対し、Eu³⁺ の発光は赤色部にあり、かつ発光効率が高いために低濃度でも障害が発生する。Eu 濃度の上限はモル分率で 3×10^2 ppm であった。ただし母体が InBO₃ の場合は他の母体より低濃度で発光が認められるため、Eu 濃度の上限はモル分率で 3 ppm まで低下する。Sm³⁺ も赤色の発光を示すが、発光効率が Eu³⁺ より低いために濃度の上限は高く、モル分率で 1×10^3 ppm 程度である。青色と赤色に発光する Tm³⁺ も発光効率は低く、Tb³⁺ の発光色を損なうに至る濃度はモル分率で 1×10^3 ppm 程度である。

本発明では色を表わすために CIE1931 標準表色系の色

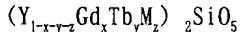
度座標を用い、本発明ではその記号をX、Yとする。

Tb付活緑色蛍光体のうち $\text{In}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ は発光色が比較的純緑色に近く、典型的には色度座標 $X=0.325$ 、 $Y=0.625$ で表わされる。実用化されている他のTb付活蛍光体はやや黄色味を帯びた緑色発光を示し、 $X=0.33\sim0.34$ 、 $Y=0.56$ 付近が多い。色度座標はこの程度からより緑色寄り、すなわちXが小さくYが大きくなる方向にあることが望ましい。黄色に寄った限界は上記の値に近い $X=0.36$ 、 $Y=0.54$ 程度である。

このような基準にもとづくと、 $\text{In}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{BO}_3$ において Eu_3^{3+} の発光が付け加わることによる色度座標のシフトは $X=0.34$ 、 $Y=0.56$ まで、すなわち、Xは約5%、Yは約10%の変化までに留まることが望ましく、 $X=0.36$ 、 $Y=0.54$ を越えないこと、すなわちXの変化は11%、Yのシフトは14%を越えないことが必要である。

他のTb付活蛍光体についてはX、Yのシフトの許容量は少なく、Xは約10%、Yは5%である。

一般式



で表わされる蛍光体を合成する場合、Na、Kの臭化物、塩化物あるいはNa I等適切なアルカリハライドをフラックスとして用いることにより輝度の高いものを得ることができる。ただし、MがYb、Tm、Sm及びEuからなる群から選ばれた少なくとも一種の添加元素である。フラックスの添加量は上記蛍光体1モルに対し0.05ないし0.4モルの範囲が好ましい。焼成の温度は1250ないし1800℃の範囲であることが好ましい。なおYあるいはGdの一部をScで、Siの一部をGeで置換して差し支えない。

本発明に用いられる添加元素は母体を構成するカチオン、すなわちY、Gdよりも第三イオン化ポテンシャルが小さいという点で共通している。この結果添加元素が母体構成元素を置換したとき、添加元素は電子を捕獲する能力を持つ。このことが焼けと輝度飽和の抑制になんらかの関連を有すると推察される、酸素空孔もまた電子捕獲能を有し、色中心を形成しようと考えられる。上記添加元素が電子を捕獲する過程で酸素空孔と競合する結果色中心の形成を抑制し、焼けが軽減されるという可能性が考えられる。

$(\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}$ についてはこのほかにも別の可能性も考えられる。Gaは通常3価の状態にあるが、一部は1価に成りうることが知られている。これにより生成した酸素欠陥が、輝度の経時変化を引き起こす要因と推測される。このことは、Gaを含まない蛍光体 $(\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ とGaを結晶中に導入した蛍光体において、輝度の経時変化の度合いを比較した時、前者の方が高密度の電子線照射に対して強いことから容易に推察される。さて、結晶中に、Ybのような通常3価の元素を導入すると、Ybが3価から2価の状態になるのに伴い、Gaは3価の状態を維持する傾向になり、酸素欠陥の生成を抑制する。Sm、Eu及びTmの場合も同様に考えられる。

その結果、高密度電子線の照射に対して輝度の経時変化を小さい蛍光体となる。また、酸素欠陥は蛍光体の発光効率を低下させる一因であるので、酸素欠陥濃度を低減することは、蛍光体の効率向上及び発光効率の電流依存性の改善に効果がある。

上記記載の蛍光体の少なくとも一種を用いた陰極線管は、とくに電流密度（電子線電流を走査面積で除した値）が $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を越える高負荷型陰極線管として使用することができる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1～8

Y_2O_3 、 Al_2O_3 及び Tb_4O_7 をモル比で0.93:1.667:0.035となるよう所定量秤量し、これに $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を所定量添加してメノウ製乳鉢で湿式混合した。混合の際、フラックスとして BaF_2 を10wt%添加した。乾燥後、アルミナルツボに入れ、空气中1500℃で2時間ほど焼成した。得られた白色粉末をピーカーに移し、1規定硝酸水溶液を用いて2回洗浄し、その後イオン交換水で2回洗浄し、140℃で乾燥した。

得られた蛍光体 $(\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Yb}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ を膜重量約6mg/cm²でステンレス製ホルダ上にケイ酸カリウムを用いた凝集沈降により塗布した。以上の方法で得られた蛍光膜を電子線照射装置にセットし、加速電圧20kV、電流1200μAの電子線を10×10mm²ラスタで10分間照射して蛍光膜の輝度劣化の度合いを調べた。輝度劣化の尺度として、上記の10分間照射の前後における発光出力の比（輝度維持率）を採用した。同時に、照射開始時における輝度の値をも測定した。

比較のためにYb無添加の試料も調べた。結果を表1及び第1図、第2図に示す。第1図の曲線1は電子線電流100μA、曲線2は10μAで測定した輝度、第2図の曲線3は輝度維持率のデータを示す。これらの結果から明らかなように、Ybの添加量をモル分率で1ppmから2×10⁴ppm（ $1\times10^{-6}\leq y\leq 2\times10^{-2}$ ）の範囲とすることにより高電流域での輝度が高く、かつ輝度維持率が高い（輝度劣化しにくい）蛍光体を実現できた。電流値が低い領域ではYbの効果は減少する。またYbの濃度が高いとむしろ輝度が低下する。より好ましいYb濃度はモル分率で10～10³ppm（ $1\times10^{-5}\leq y\leq 1\times10^{-1}$ ）である。特に好ましくは50～5×10²ppmである。実用に供しうる水準の輝度はTb濃度が10⁴から2×10⁵ppm（ $1\times10^{-2}\leq x\leq 0.2$ ）の範囲で得られるが、とくに良好な輝度は4×10⁴から1.4×10⁵ppm（ $0.04\leq x\leq 0.14$ ）の範囲で得られる。

表 1
 $(Y_{1-x-y}Tb_xYb_y)_3Al_5O_{12}$ の輝度劣化及び輝度の比較

実施例	Yb濃度	輝度維持率	相対輝度*
比較例	無添加	0.92	1
1	1ppm	0.92	1.01
2	5ppm	0.93	1.04
3	9ppm	0.93	1.06
4	20ppm	0.94	1.10
5	100ppm	0.96	1.41
6	500ppm	0.97	1.54
7	10^3 ppm	0.99	1.49
8	1×10^4 ppm	0.99	1.03

相対輝度*：加速電圧20kV、電流100 μ Aにおける値。

Yb無添加の輝度を1とした。

実施例 9～19

Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 及び Tb_2O_3 を所定量秤量し、これに $Yb_2(SO_4)_3$ 水溶液を所定量添加してメノウ製乳鉢で湿式混合した。 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Tb_2O_3 モル比は0.93:1.111:0.556:0.035とした。以下の合成法は実施例1～8と同様にして一般式 $(Y_{1-x-y}Tb_xYb_y)_3(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}$ で表わされる緑色発光蛍光体を得た。これらの特性の評価条件はやはり実施例1～8と同様にして行った。比較のために、Ga無添加の試料とYb無添加の試料も調べた。結果を表2に示す。

表 2
 $(Y_{1-x-y}Tb_xYb_y)_3(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}$ の輝度劣化及び輝度の比較

実施例	組成 Al (Al+Ga)	Yb濃度	輝度維持率	相対輝度*
比較例	0.67	無添加	0.90	1
9	0.67	0.1ppm	0.90	0.996
10	0.67	1ppm	0.90	1.00
11	0.67	5ppm	0.91	1.02
12	0.67	10ppm	0.92	1.04
13	0.67	20ppm	0.92	1.10
14	0.67	50ppm	0.93	1.21
15	0.67	100ppm	0.95	1.24
16	0.67	500ppm	0.97	1.29
17	0.67	10^3 ppm	0.97	1.34

実施例	組成 Al (Al+Ga)	Yb濃度	輝度維持率	相対輝度*
18	0.67	10^4 ppm	0.96	1.31
19	0.67	2×10^4 ppm	0.91	1.25
比較例	1	無添加	0.92	0.48

* 相対輝度：加速電圧20kV、電流100 μ Aにおける値。

$Al/(Al+Ga)=0.67$ 、Yb無添加の輝度を1とした。

実施例20～24

実施例9～19と同様にして、組成 $Al/(Al+Ga)$ を変化させた蛍光体の発光特性を表3に示す。Yb添加量はTbの入るYサイトに対しモル分率で200ppmとした。蛍光体の平均粒径はいずれも11～12 μ mである。

表 3
 $(Y_{1-x-y}Tb_xYb_y)_3(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}$ の発光特性の比較

実施例	組成 Al (Al+Ga)	Yb濃度	輝度維持率	相対輝度*
比較例	0	無添加	0.85	0.355
20	0	20ppm	0.87	0.371
比較例	0.40	無添加	0.87	1.11
21	0.40	20ppm	0.89	1.14
比較例	0.57	無添加	0.87	1.09
22	0.57	20ppm	0.91	1.11
比較例	0.63	無添加	0.90	1.03
23	0.63	20ppm	0.94	1.10
比較例	0.67	無添加	0.90	1
13	0.67	20ppm	0.92	1.10
比較例	0.74	無添加	0.90	0.992
24	0.74	20ppm	0.93	1.05

* 相対輝度：加速電圧20kV、電流100 μ Aにおける値。

$Al/(Al+Ga)=0.67$ 、Yb無添加の輝度を1とした。

また、Yb添加量と発光出力の関係を第3図に示す。Yb無添加の蛍光体輝度を1とした。第3図から明らかなように、Ybの添加量をモル比で1ppmから 2×10^4 ppm ($1 \times 10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-2}$) の範囲とすることにより輝度向上に効果があり、かつ輝度劣化しにくい蛍光体を実現できた。組成 $Al/(Al+Ga)$ が0から1 (1の場合は実施例

4) の範囲に渡ってYb添加の効果あり、特に0.1から0.6までの組成領域で添加効果が大きい。

Tb濃度 (x) に対する相対輝度を第4図に示す。実用に供しうる水準の輝度はTb濃度 1×10^{-4} から 2×10^{-5} ppm ($1 \times 10^{-2} \leq x \leq 0.20$) の範囲で得られるが、とくに良好な輝度は $0.04 \leq x \leq 0.14$ の範囲で得られる。

本実施例によれば、Ybを添加することにより、蛍光体の輝度劣化を防止し、かつ輝度を約30%以上向上させることができる。

実施例25~32

実施例24までにおける $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ の代わりに、Sm (SO_4)₃あるいはEu (SO_4)₃を用いて、実施例1~8と同様の手法により蛍光体を合成した。また、Yb、Sm及びEuの元素を混合した系に関しても蛍光体を合成し、発光特性を検討した。電子線の照射条件は、実施例1~8と全く同様である。結果を表4に示す。

表 4
($\text{Y}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{M}_y$)₃($\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z$)₅O₁₂
の発光特性の比較
全てAl/(Al+Ga)=0.67

実施例	添加元素	添加量	輝度維持率	相対輝度*
25	Sm	20ppm	0.96	1.07
26	Eu	20ppm	0.97	1.08
27	Tm	20ppm	0.95	1.06
28	Sm+Eu	20+20ppm	0.96	1.08
29	Yb+Sm	20+20ppm	0.96	1.08
30	Yb+Eu	20+20ppm	0.96	1.08
31	Yb+Eu+Tm	20+20+5ppm	0.96	1.08
32	Sm+Tm	20+20ppm	0.96	1.08
比較例	—	無添加	0.92	1

* 相対輝度：加速電圧20kV、電流100μAにおける値。

Al/(Al+Ga)=0.67、無添加の輝度を1とした。

本実施例によれば、Sm、EuあるいはTmを添加した蛍光体においても、蛍光体の輝度劣化を防止し、かつ輝度を向上させる効果が確認された。また、これら希土類元素の混合物の場合も、同様の効果があることが分かった。

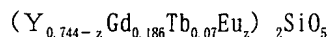
実施例33

一般式



で表わされる酸化物粉末 1×10^{-2} モルを準備し、これに $\text{SiO}_2 1 \times 10^{-2}$ モル、NaBr 1.5×10^{-3} モルを加え、乳鉢で良く混合したのちアルミナルツボに詰め、 N_2 と H_2 の混合ガス ($\text{H}_2 5\%$) 中で1600℃において2時間焼成した。焼成物を水洗してから120℃で乾燥する。こうして得られた

蛍光体は

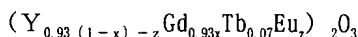


の組成を有する。第5図は相対輝度のEu濃度 (z) 依存性を示す。z = 1×10^{-4} である試料の輝度はEu無添加の試料に比べ約15%向上する。またEu無添加の試料の輝度維持率は0.90であるが、z = 1×10^{-4} である試料の輝度維持率は0.99である。

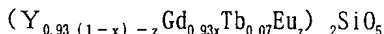
なお以下の実施例を含め、輝度及び輝度維持率の測定条件は実施例1~8の場合と同一である。なお、少なくとも上記zの範囲で、輝度維持率はEuの量の増加と共に向上する。

実施例34

一般式



(ただし z = 1×10^{-4}) で表わされる酸化物粉末 1×10^{-2} モルを準備し、これに $\text{SiO}_2 1 \times 10^{-2}$ モル、NaBr 1.5×10^{-3} モルを加え、以下実施例33と同様の処理を行った。こうして得られた蛍光体は一般式



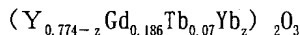
(ただし z = 1×10^{-4}) の組成を有する。

参照用として上の組成式において、x = 0 の系列の試料を実施例33と同様の方法で合成した。第6図は x = z = 0 の試料の輝度に対する上記二系列の蛍光体の相対輝度を示したものである。曲線8は z = 0 の、曲線7は z = 1×10^{-4} の試料の輝度を示す。Euの添加により輝度は約10%向上し、また x = 0.3 だけGb置換を行うと試料の輝度は約10%向上した。

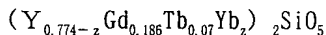
輝度維持率はEu添加により0.90から0.95ないし0.98まで改善された。

実施例35

一般式



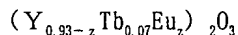
(ただし z = 1×10^{-4}) で表わされる酸化物粉末 1×10^{-2} モルを準備し、これに $\text{SiO}_2 1 \times 10^{-2}$ モル、NaBr 1.5×10^{-3} モルを加え、以下実施例33と同様の処理を行った。こうして得られた蛍光体は



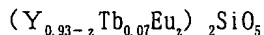
の組成を有する。Yb無添加の試料に比べてこの蛍光体の輝度は12%、輝度維持率は8%高めることができた。

実施例36

一般式



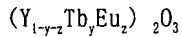
(ただし z = 1×10^{-4}) で表わされる酸化物粉末 1×10^{-2} モルを準備し、これに $\text{SiO}_2 1 \times 10^{-2}$ モル、NaBr 1.5×10^{-3} モルを加え、以下実施例33と同様の処理を行った。こうして得られた蛍光体は



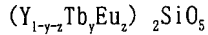
の組成を有する。Eu無添加の試料に比べてこの蛍光体の輝度は13%、輝度維持率は8%高めることができた。

実施例37

一般式



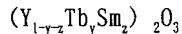
(ただし $z = 1 \times 10^{-4}$) で表わされる酸化物粉末 1×10^{-2} モルを準備し、これに $SiO_2 1 \times 10^{-2}$ モル、 $NaBr 1.5 \times 10^{-3}$ モルを加え、以下実施例33と同様の処理を行った。こうして得られた蛍光体は



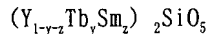
の組成を有する。第7図は輝度のTb濃度 (y) 依存性を示した。 y が0.1のとき輝度が最大になる。またEuの添加によって輝度の増加が見られる。輝度維持率はEuの無添加の時の0.90から0.93ないし0.99までに改善された。

実施例38

一般式



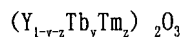
(ただし $y = 0.07$, $z = 2 \times 10^{-4}$) で表わされる酸化物粉末 1×10^{-2} モルを準備し、これに $SiO_2 1 \times 10^{-2}$ モル、 $NaBr 1.5 \times 10^{-3}$ モルを加え、以下実施例33と同様の処理を行った。こうして得られた蛍光体は



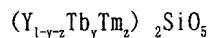
の組成を有する。輝度維持率はSm無添加の時の0.90から0.95にまで改善され、輝度は10%向上した。

実施例39

一般式



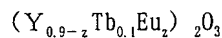
(ただし $y = 0.05$, $z = 2 \times 10^{-4}$) で表わされる酸化物粉末 1×10^{-2} モルを準備し、これに $SiO_2 1 \times 10^{-2}$ モル、 $NaBr 1.5 \times 10^{-3}$ モルを加え、以下実施例33と同様の処理を行った。こうして得られた蛍光体は



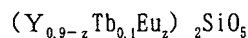
の組成を有する。輝度維持率はTm無添加の時の0.90から0.93にまで改善され、輝度は7%向上した。

実施例40~48

一般式



(ただし $z = 1 \times 10^{-4}$) で表わされる酸化物粉末 1×10^{-2} モルを準備し、これに $SiO_2 1 \times 10^{-2}$ モル及び組成式MXで表わされるフラックス 1.5×10^{-3} モルを加え、以下実施例33と同様の処理を行った。ここでMはNa、K、Rb又はCs、XはCl又はBrを表わす。こうして得られた蛍光体は一般式



で表わされる組成を有する。

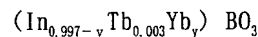
表5に用いたフラックスの種類と得られた蛍光体の輝度を示す。輝度の値はフラックスを用いない試料の輝度は100として示した。フラックス添加により7~13%の向上が認められる。

表 5
フラックス添加の効果

実施例	フラックス	輝度	実施例	フラックス	輝度
40	無添加	1.00	45	NaCl	1.09
41	NaBr	1.10	46	KCl	1.07
42	KBr	1.08	47	RbCl	1.09
43	RbBr	1.10	48	NaI	1.10
44	CsBr	1.13			

実施例49~53

In_2O_3 を4.476g (0.016モル)、 H_3BO_3 を2.200g (0.008モル)、 Tb_4O_7 を In_2O_3 に対して0.15モル%秤り取り、これにYbを1mg/ml含むほぼ中性の水溶液1.68mlを追加、さらに3mlの純水を加えてスラリー状にして混合した。これを140℃で3時間乾燥した後 $Li_2B_4O_7$ を0.20g加え、乳鉢にて混合した。この混合物を1000℃で1時間焼成した後乳鉢で粉碎、混合した。これをさらに1120℃で2時間焼成し、冷却後乳鉢で軽く粉碎し、メッシュで粗大粒子を除き希硝酸洗浄、水洗を経て乾燥させた。このようにして一般式



(ただし $y = 3 \times 10^{-4}$) で表わされる蛍光体を得た。

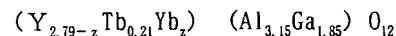
同様の方法により上記Yb含有水溶液の添加量を変化させて、Yb濃度の異なる蛍光体試料を合成した。また参照としてYb無添加の試料も合成し、この試料に対する相対輝度と輝度維持率を実施例1~8の場合と同じ条件で測定した。その結果を表6にまとめて示す。

表 6
($In_{0.997-y}Tb_{0.003}Yb_y$) BO_3 の特性

実施例	Yb添加量	相対輝度	輝度維持率
	0	1.00	0.85
49	5 μ m	1.03	0.87
50	30 μ m	1.07	0.90
51	70 μ m	1.12	0.92
52	300 μ m	1.12	0.88
53	1000 μ m	1.03	0.88

実施例54~58

一般式



で表わされる蛍光体を膜厚が6mg/cm²になるように7インチのバルブに沈降塗布し、電磁集束型電子銃をつけて真空封止することにより液冷型投射管を作成した。また比較のためにYb無添加の($Y_{2.79}Tb_{0.21}$)($Al_{3.15}Ga_{1.85}$) O_{12} を用いて上記と同様にして投射管を作成し

た。

これらの投射管について、輝度、輝度維持率及び輝度の電流係数（ γ 値）を測定した。結果を表 7 に示す。

表 7
7 インチ 投射管 の 特性

実施例	z	相対輝度*	γ 値	
			<1mA	≥1mA
	0	1.00	0.97	0.84
54	1×10^{-4}	1.06	0.99	0.87
55	3×10^{-4}	1.05	1.00	0.89
56	5×10^{-4}	1.05	1.00	0.89
57	1×10^{-3}	1.05	1.00	0.89
58	3×10^{-3}	1.02	1.00	0.91

* 相対輝度は電流5～7mAにおける値の平均。なお、輝度の絶対値は $1 \times 10^4 \text{ cd/cm}^2$ であった。

実施例59

実施例33で得られた蛍光体（ $\text{Y}_{0.774-z}\text{Gd}_{0.186}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_z$ ） $_2\text{SiO}_5$ を膜厚が6mg/cm²になるように7インチのバルブに沈降塗布し、電磁集束型電子銃をつけて真空封止することにより投射管を作成した。また比較のためにEu無添加の（ $\text{Y}_{0.744}\text{Gd}_{0.186}\text{Tb}_{0.07}$ ） $_2\text{SiO}_5$ について上記と同様にして投射管を作成した。投射管断面の模式図を第8図に示す。上記蛍光膜12はフェースプレート11上に形成されている。ネック管14中の電子銃15から発せられる電子線は偏向ヨーク16によって画像走査線に対応した偏向を受け、フォーカスコイル17により集束されてアルミ蒸着膜13を貫いて蛍光膜を励起する。蛍光膜上の電子線スポット径は場所と電流値により異なるが0.3～0.6mm程度である。

これらの投射管について、輝度、輝度維持率及び輝度の電流係数（ γ 値）を測定した。結果を表 8 に示す。

表 8
（ $\text{Y}_{0.744-z}\text{Gd}_{0.186}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_z$ ） $_2\text{SiO}_5$ を用いた投射管の特性

実施例	z	相対輝度	輝度維持率	γ 値
59	1×10^{-4}	1.15	0.91	0.98
	0	1.00	0.74	0.98

なお投射管における輝度維持率の測定は次のように行

った。加速電圧30kV、カソード電流0.55mA、ラスターサイズ5インチ、照射時間2000時間の条件で蛍光膜に電子線を照射し、この時の輝度の値を照射前の輝度に対する相対値として表わした。

また上記の電流係数（ γ ）の値はカソード電流が0.2～1mAの間における値である。

表 8 から明らかなように、本発明の蛍光体（ $\text{Y}_{0.744-z}\text{Gd}_{0.186}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_z$ ） $_2\text{SiO}_5$ はEu無添加のものに比べ輝度及び輝度維持率が改善される。

〔発明の効果〕

本発明によれば、色度座標において、 $0.325 \leq x \leq 0.36$ 、 $0.54 \leq y \leq 0.625$ の範囲の色調の発光する蛍光体が得られた。また、高密度電子線照射時の輝度劣化を軽減し、かつ輝度飽和を小さくして高電流域における輝度を数%から数十%高くできるので、大画面、高精細、高輝度の陰極線管が得られた。

【図面の簡単な説明】

第1図は（ $\text{Y}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Yb}_y$ ） $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 蛍光体の輝度のYb濃度依存性を示す図、第2図は同蛍光体の輝度維持率のYb濃度依存性を示す図、第3図は（ $\text{Y}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Yb}_y$ ） $_3(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}$ 蛍光体（ただし、モル比Al/（Al+Ga）＝0.67）の相対輝度のYb濃度依存性を示す図、第4図は（ $\text{Y}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Yb}_y$ ） $_3(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}$ 蛍光体（ただし、モル比Al/（Al+Ga）＝0.60）の相対輝度のTb濃度依存性を示す図、第5図は（ $\text{Y}_{0.93-z}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_z$ ） $_2\text{SiO}_5$ 蛍光体の相対輝度のEu濃度（z）依存性を示す図、第6図は（ $\text{Y}_{0.93(1-x)-z}\text{Gd}_{0.93x}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_z$ ） $_2\text{SiO}_5$ 蛍光体（ただしz＝0（曲線8）及び 1×10^{-4} （曲線7）の相対輝度のGd濃度（x）依存性を示す図、第7図は（ $\text{Y}_{1-x-y}\text{Tb}_y\text{Eu}_z$ ） $_2\text{SiO}_5$ 蛍光体（ただしz＝ 1×10^{-4} ）の相対輝度のTb濃度（y）依存性を示した図、第8図は本発明の蛍光体を塗布した投射型ブラウン管の概略図である。

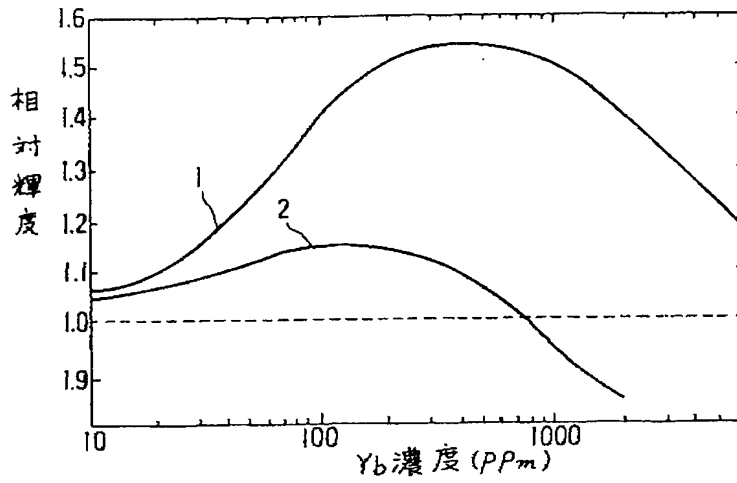
11……フェースプレート

12……蛍光膜、12……Al蒸着膜

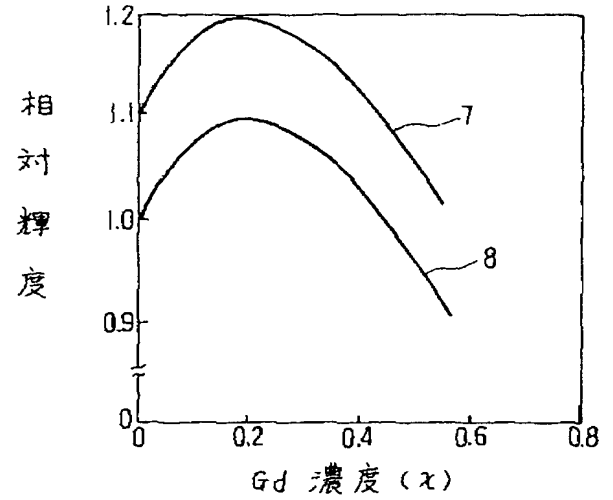
14……ネック管、15……電子銃

16……偏向ヨーク、17……フォーカスコイル

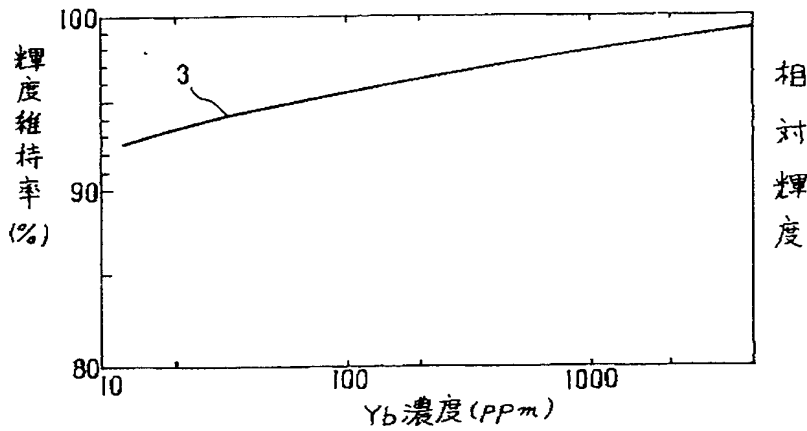
【第1図】



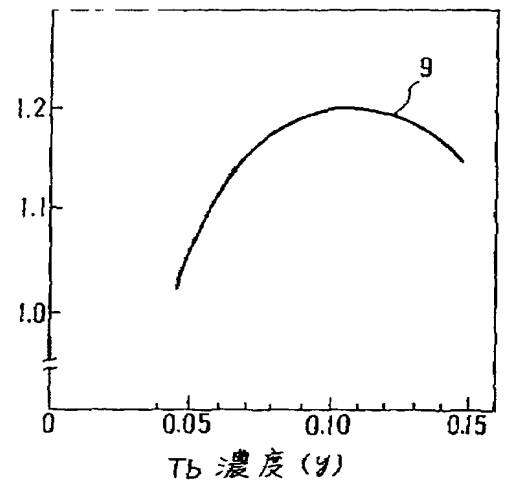
【第6図】



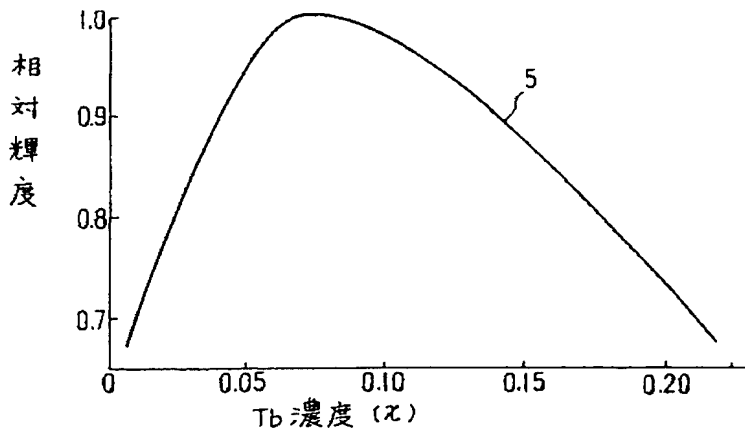
【第2図】



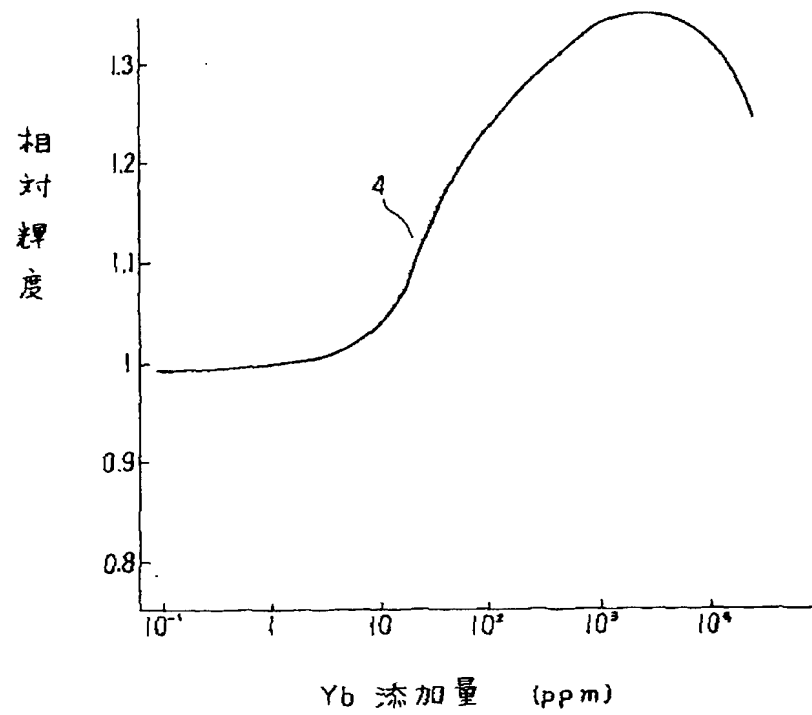
【第7図】



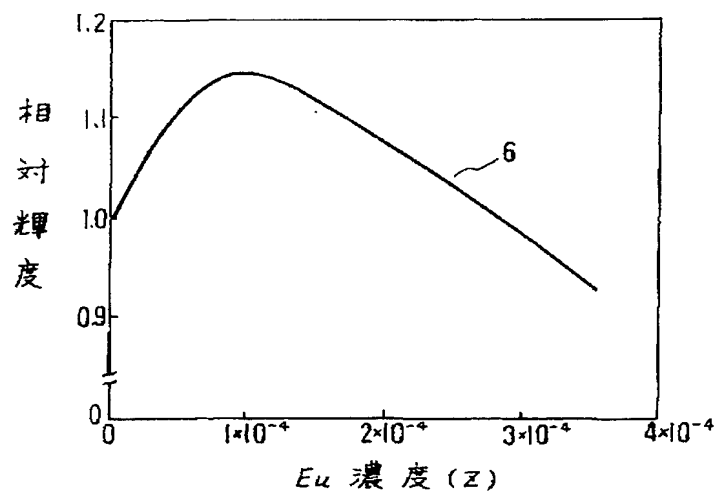
【第4図】



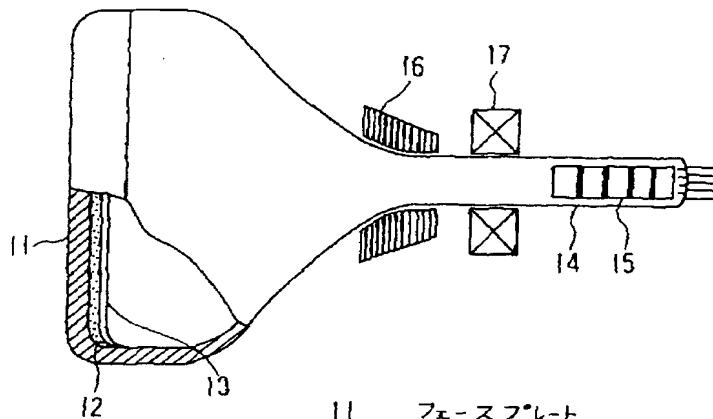
【第3図】



【第5図】



【第 8 図】



- 11 フェースプレート
 12 蛍光膜
 13 Al 蒸着膜
 14 ネット管
 15 電子銃
 16 偏向ヨーク
 17 フォーカスコイル

フロントページの続き

(72) 発明者 山元 明
 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地
 株式会社日立製作所中央研究所内
 (72) 発明者 松清 秀次
 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地
 株式会社日立製作所中央研究所内
 (72) 発明者 森田 安一
 千葉県茂原市早野 3300 番地 株式会社日立製作所茂原工場内
 (72) 発明者 上原 保彦
 千葉県茂原市早野 3300 番地 株式会社日立製作所茂原工場内
 (72) 発明者 小関 悦弘
 千葉県茂原市早野 3300 番地 株式会社日立製作所茂原工場内

(72) 発明者 山田 勉
 神奈川県小田原市成田 1060 番地 化成オプトニクス株式会社内
 (72) 発明者 大纏 進
 神奈川県小田原市成田 1060 番地 化成オプトニクス株式会社内
 (72) 発明者 藤野 茂雄
 神奈川県小田原市成田 1060 番地 化成オプトニクス株式会社内
 (72) 発明者 長谷 堯
 神奈川県小田原市成田 1060 番地 化成オプトニクス株式会社内

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 6, D B 名)
 C09K 11/00 - 11/89